

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-019498

(43)Date of publication of application : 22.01.2004

(51)Int.Cl.

F01N 3/02  
B01D 39/14  
B01D 53/94  
B01J 35/04  
F01N 3/10  
F01N 3/28

(21)Application number : 2002-173133

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP  
DENSO CORP

(22)Date of filing : 13.06.2002

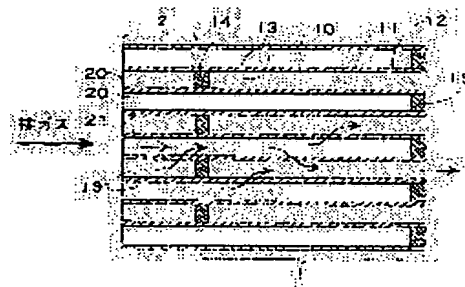
(72)Inventor : OGAWARA SEIJI  
NISHIMURA MAMORU  
ISHIHARA MIKIO

## (54) EMISSION GAS PURIFICATION FILTER TYPE PROMOTER

### (57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the piling of PM to an end face at the flow side of a DPF, and improve the purifying activity of PM.

SOLUTION: A straight flow honeycomb structure 2 at an upstream side is integrally formed at the exhaust gas upstream side of a wall flow honeycomb structure having a catalyst layer 13. PM is suppressed to be piled because an opening area of exhaust gas flow-in side end face is great. Thermal conductivity is improved and exhaust gas heat is smoothly conducted to the wall flow honeycomb structure 1 so as to raise the wall flow honeycomb structure 1 early and improve the activity of the catalyst layer 13.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-19498

(P2004-19498A)

(43) 公開日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

FO1N 3/02  
BO1D 39/14  
BO1D 53/94  
BO1J 35/04  
FO1N 3/10

F I

FO1N 3/02 3O1C  
FO1N 3/02 321A  
BO1D 39/14 B  
BO1J 35/04 3O1E  
FO1N 3/10 A

テーマコード(参考)

3G090  
3G091  
4D019  
4D048  
4G069

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2002-173133(P2002-173133)

(22) 出願日

平成14年6月13日(2002.6.13)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社  
愛知県豊田市トヨタ町1番地

(71) 出願人 000004260

株式会社デンソー  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

(72) 発明者 大河原 誠治

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 西村 賛

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化フィルタ触媒

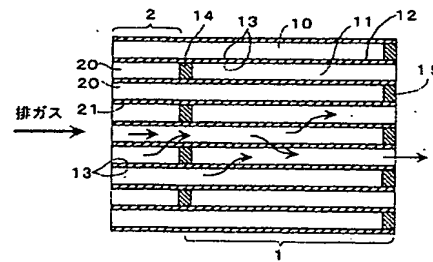
(57) 【要約】

【課題】DPFの流入側端面へのPMの堆積を抑制するとともに、PMの浄化活性を向上させる。

【解決手段】触媒層13をもつウォールフローハニカム構造部1の排ガス上流側に、上流側ストレートフローハニカム構造部2を一体に形成する。

排ガスの流入側端面の開口面積が大きいので、PMの堆積が抑制される。また熱伝導性が向上し排ガスの熱がウォールフローハニカム構造部1に円滑に伝わるため、ウォールフローハニカム構造部1が早期に昇温され、触媒層13の活性が向上する。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

内燃機関から排出されたパティキュレートを含む排ガスを浄化する排ガス浄化フィルタ触媒であって、

排ガス下流側で目詰めされた流入側セルと、該流入側セルに隣接し排ガス上流側で目詰めされた流出側セルと、該流入側セルと該流出側セルを区画するフィルタ隔壁と、該フィルタ隔壁の表面及び／又は該フィルタ隔壁の細孔の表面に形成された触媒層とからなるウォールフローハニカム構造部の排ガス上流側に、排ガスが直流する上流側ストレートセルと該上流側ストレートセルどうしを区画する上流側セル隔壁とからなる上流側ストレートフローハニカム構造部を該ウォールフローハニカム構造部と一体に有することを特徴とする排ガス浄化フィルタ触媒。 10

**【請求項 2】**

前記上流側セル隔壁の表面に酸化触媒層が形成されている請求項 1 に記載の排ガス浄化フィルタ触媒。

**【請求項 3】**

前記上流側ストレートセルは前記フィルタ隔壁の端面に対向し、前記上流側ストレートセルから前記流入側セルに至る排ガス流路には、前記上流側セル隔壁から傾斜して延び前記上流側セル隔壁と前記フィルタ隔壁を連結して排ガスを前記流出側セルへ案内する傾斜部を有する請求項 1 又は請求項 2 に記載の排ガス浄化フィルタ触媒。 20

**【請求項 4】**

前記傾斜部は前記フィルタ隔壁の変形により形成された前記流出側セルの目詰め部である請求項 3 に記載の排ガス浄化フィルタ触媒。

**【請求項 5】**

前記ウォールフローハニカム構造部の排ガス下流側には、前記ウォールフローハニカム構造部と一体であり排ガスが直流する下流側ストレートセルと該下流側ストレートセルどうしを区画する下流側セル隔壁とからなる下流側ストレートフローハニカム構造部をさらに備え、該下流側セル隔壁には  $\text{NO}_x$  吸蔵還元触媒層が形成されている請求項 1～4 のいずれかに記載の排ガス浄化フィルタ触媒。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、ディーゼルエンジンからの排ガスなど、パティキュレートを含む排ガスを浄化する排ガス浄化フィルタ触媒に関する。 30

**【0002】****【従来の技術】**

ガソリンエンジンについては、排ガスの厳しい規制とそれに対処できる技術の進歩とにより、排ガス中の有害成分は確実に減少されてきている。しかし、ディーゼルエンジンについては、有害成分がパティキュレート（粒子状物質：炭素微粒子、サルフェート等の硫黄系微粒子、高分子量炭化水素微粒子等、以下 PM という）として排出されるという特異な事情から、規制も技術の進歩もガソリンエンジンに比べて遅れている。 40

**【0003】**

現在までに開発されているディーゼルエンジン用排ガス浄化装置としては、大きく分けてトラップ型の排ガス浄化装置（ウォールフロー）と、オープン型の排ガス浄化装置（ストレートフロー）とが知られている。このうちトラップ型の排ガス浄化装置としては、セラミック製の目封じタイプのハニカム体（ディーゼル PM フィルタ（以下 DP F という））が知られている。この DP F は、セラミックハニカム構造体のセルの開口部の両端を例えば交互に市松状に目封じしてなるものであり、排ガス下流側で目詰めされた流入側セルと、流入側セルに隣接し排ガス上流側で目詰めされた流出側セルと、流入側セルと流出側セルを区画するフィルタ隔壁とよりなり、フィルタ隔壁の細孔で排ガスを濾過して PM を捕集することで排出を抑制するものである。 50

## 【0004】

しかしDPFでは、PMの堆積によって圧損が上昇するため、何らかの手段で堆積したPMを定期的に除去して再生する必要がある。そこで従来は、圧損が上昇した場合にバーナあるいは電気ヒータ等で堆積したPMを燃焼させることでDPFを再生することが行われている。しかしながらこの場合には、PMの堆積量が多いほど燃焼時の温度が上昇し、それによる熱応力でDPFが破損する場合もある。

## 【0005】

そこで近年では、DPFのフィルタ隔壁の表面にアルミナなどからコート層を形成し、そのコート層に白金(Pt)などの触媒金属を担持した連続再生式DPFが開発されている。この連続再生式DPFによれば、捕集されたPMが触媒金属の触媒反応によって酸化燃焼するため、捕集と同時にあるいは捕集に連続して燃焼させることでDPFを再生することができる。そして触媒反応は比較的低温で生じること、及び捕集量が少ないうちに燃焼できることから、DPFに作用する熱応力が小さく破損が防止されるという利点がある。

## 【0006】

このような連続再生式DPFとして、例えば特開平9-220423号公報には、フィルタ隔壁の気孔率が40～65%で、平均細孔径が5～35 $\mu$ mであり、コート層を構成する多孔質酸化物はフィルタ隔壁の平均細孔径より小さい粒径のものが90wt%以上を占めている構成のものが開示されている。このような高比表面積の多孔質酸化物をコートすることにより、フィルタ隔壁の表面だけでなく細孔の内部表面にまでコート層を形成することができる。またコート量を一定とすればコート厚さを薄くすることができるので、圧損の増大を抑制することができる。

## 【0007】

また特開平6-159037号公報には、上記コート層にさらにNO<sub>x</sub>吸蔵材を担持した連続再生式DPFが記載されている。このようにすればNO<sub>x</sub>吸蔵材にNO<sub>x</sub>を吸蔵することができ、軽油などの還元剤を噴霧することで吸蔵されたNO<sub>x</sub>を還元して浄化することが可能となる。

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

ところがDPFの流入側端面には、流入側セルの開口と流出側セルの目詰め部とが隣接して存在している。したがって開口率が50%以下と小さく、目詰め部などにPMやアッシュが堆積しやすいという欠点がある。そして入りガス温度が低い条件が連続した場合、あるいはコート層に吸蔵されたNO<sub>x</sub>を還元するための還元剤の噴霧が続いた場合などには、目詰め部から流入側セルの開口部にまで堆積層が成長し、堆積したPMによって流入側セルの開口部が閉塞され、背圧上昇によってエンジンの出力が低下する場合があった。特に軽油などの還元剤を噴霧した場合には、液状粒子が流入側端面に直接衝突するため、さらに閉塞しやすい。

## 【0009】

また連続再生式DPFにおいては、圧損との兼ね合いからコート量が制約され、触媒金属の担持量を多くすることができず活性に制約があるという問題がある。薄いコート層に多くの触媒金属を担持すると、触媒金属の担持密度が大きくなり高温時の粒成長によって耐久性が低下するからである。

## 【0010】

そこで例えば特開平9-032539号公報に記載されているように、DPFの上流側にストレートフロー型の酸化触媒を配置することが考えられる。このようにすれば、酸化触媒によってガス状の炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)あるいは液状の可溶性有機成分(SOF)が酸化され、またNOがNO<sub>2</sub>となってNO<sub>x</sub>吸蔵材に吸蔵され、排ガス温度も上昇するので、PM及びNO<sub>x</sub>の浄化率が向上する。またDPFにおける還元剤は酸化触媒でガス化されるので、液状粒子がDPFの流入側端面に直接衝突することがない。したがってDPFの流入側セルの開口閉塞を防止することができる。

## 【0011】

しかしながら、PMはほとんどが酸化触媒をそのまま通過するため、DPFの流入側端面へのPMの堆積が少なからず生じ、この問題を根本的に解決することはできない。またケーシングの長さには制約がある場合には、酸化触媒又はDPFの長さを短くする必要がある。しかし長さが短い酸化触媒又はDPFは、ケーシングの組付精度が確保できず、強度の信頼性が低いという問題がある。

【0012】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、DPFの流入側端面へのPMの堆積を抑制するとともに、浄化活性をさらに向上させることを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する本発明の排ガス浄化フィルタ触媒の特徴は、内燃機関から排出されたPMを含む排ガスを浄化する排ガス浄化フィルタ触媒であって、排ガス下流側で目詰めされた流入側セルと、流入側セルに隣接し排ガス上流側で目詰めされた流出側セルと、流入側セルと流出側セルを区画するフィルタ隔壁と、フィルタ隔壁の表面及び／又はフィルタ隔壁の細孔の表面に形成された触媒層とからなるウォールフローハニカム構造部の排ガス上流側に、排ガスが直流する上流側ストレートセルと上流側ストレートセルどうしを区画する上流側セル隔壁とからなる上流側ストレートフローハニカム構造部をウォールフローハニカム構造部と一体に有することにある。

【0014】

上流側セル隔壁の表面には、酸化触媒層が形成されていることが望ましい。また上流側ストレートセルはフィルタ隔壁の端面に対向し、上流側ストレートセルから流入側セルに至る排ガス流路には、上流側セル隔壁から傾斜して延び上流側セル隔壁とフィルタ隔壁を連結して排ガスを流出側セルへ案内する傾斜部を有することが望ましく、傾斜部はフィルタ隔壁の変形により形成された流出側セルの目詰め部であることが望ましい。

【0015】

そしてウォールフローハニカム構造部の排ガス下流側には、ウォールフローハニカム構造部と一体であり排ガスが直流する下流側ストレートセルと下流側ストレートセルどうしを区画する下流側セル隔壁とからなる下流側ストレートフローハニカム構造部をさらに備え、下流側セル隔壁にはNO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒層が形成されていることが望ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明の排ガス浄化フィルタ触媒では、ウォールフローハニカム構造部の排ガス上流側に上流側ストレートフローハニカム構造部を一体に有している。ウォールフローハニカム構造部と上流側ストレートフローハニカム構造部が別体のものにおいては、両者の間に隙間が生じることが避けられず、その部分から排ガスの熱が逃げてしまう。しかし本発明ではウォールフローハニカム構造部と上流側ストレートフローハニカム構造部とが一体であるので、熱伝導性が向上し排ガスの熱がウォールフローハニカム構造部に円滑に伝わる。したがってウォールフローハニカム構造部が早期に昇温され、触媒層の活性が早期に発現される。

【0017】

また例えば上流側ストレートセルと流入側セルとを同軸的に一致させれば、上流側ストレートセルを直流する排ガスはそのまま流入側セルに流入する。したがって流入側セルの開口にPMが堆積するのが抑制され、圧損の増大が抑制される。また入りガス温度が低下し流入側セルにPMが堆積したとしても、一体であることによりウォールフローハニカム構造部の保温性が高いため堆積したPMを燃焼することができ、流入側セルの開口の閉塞を防止することができる。なおこの場合は、流出側セルの目詰め部にも上流側ストレートセルが対向することになり、その部分へのPMの堆積が避けられないが、高温の排ガスを流通させることで堆積したPMを燃焼することが可能である。そして上記したようにウォールフローハニカム構造部が昇温されやすく保温性が高いため、PMの燃焼も容易に行うことができる。

10

20

30

40

50

## 【0018】

さらに、ウォールフローハニカム構造部の流出側セルの目詰め部が端面に表出していると、取り扱い時あるいは振動によって目詰め部が破損する場合があります、そうなるとその破損部から流入した排ガスはそのまま流出側セルから外部へ排出されるためPMを除去することが困難である。しかし本発明ではウォールフローハニカム構造部の上流側に上流側ストレートフローハニカム構造部が一体に連続しているので、流出側セルの目詰め部が表出することがなく、その破損によるPM浄化能の低下を確実に防止することができる。

## 【0019】

上流側ストレートセルはフィルタ隔壁の端面に対向し、上流側ストレートセルから流入側セルに至る排ガス流路には、上流側セル隔壁から傾斜して延び上流側セル隔壁とフィルタ隔壁を連結して排ガスを流出側セルへ案内する傾斜部を有することが望ましい。このように構成することで、上流側ストレートセルに流入した排ガスを流入側セルへ円滑に案内することができ、流出側セルの目詰め部へのPMの堆積を抑制することができる。

## 【0020】

この傾斜部は、フィルタ隔壁の変形により形成された流出側セルの目詰め部であることが望ましい。フィルタ隔壁の変形により形成された目詰め部であれば、排ガスの流通が可能であり傾斜部でもPMを濾過することができる。そして目詰め部といえども、その傾斜部の熱容量はフィルタ隔壁と同等であり従来の目詰め栓に比べて小さい。したがって昇温特性が向上し、傾斜部に堆積するPMの酸化浄化活性が向上する。

## 【0021】

上流側セル隔壁の表面には、酸化触媒層が形成されていることがさらに望ましい。これにより上流側ストレートセルを直流する排ガス中のHC、COなどを酸化浄化することができ、その発熱によってウォールフローハニカム構造部の昇温がさらに促進される。そしてウォールフローハニカム構造部の触媒層にNO<sub>x</sub> 吸蔵材を担持しておけば、酸化触媒層における酸化によって生成したNO<sub>x</sub> をNO<sub>x</sub> 吸蔵材に吸蔵できるので、NO<sub>x</sub> の浄化活性がさらに向上する。そして軽油などの還元剤を噴霧する場合には、上流側ストレートセルで還元剤が気化してウォールフローハニカム構造部に流入し、しかもウォールフローハニカム構造部は昇温されやすく保温性が高いので、ウォールフローハニカム構造部におけるNO<sub>x</sub> の還元活性が向上する。

## 【0022】

ウォールフローハニカム構造部の排ガス下流側には、ウォールフローハニカム構造部と一体であり排ガスが直流する下流側ストレートセルと下流側ストレートセルどうしを区画する下流側セル隔壁とからなる下流側ストレートフローハニカム構造部をさらに備えることもできる。この場合、下流側セル隔壁にはNO<sub>x</sub> 吸蔵還元触媒層が形成されていることが望ましい。軽油などの還元剤を噴霧した場合には、還元剤がウォールフローハニカム構造部の触媒層で反応して生成した、活性な改質HCが下流側ストレートセルに流入する。また触媒層における反応熱によって、下流側ストレートセルに流入する排ガスの温度がさらに上昇する。したがってNO<sub>x</sub> 吸蔵還元触媒層におけるNO<sub>x</sub> 還元活性が向上する。また下流側ストレートセルでは、NO<sub>x</sub> 吸蔵還元触媒層を増量しても圧損はさほど増大しないので、これにより貴金属及びNO<sub>x</sub> 吸蔵材の担持密度を低くすることができ、耐久性が向上する。

## 【0023】

ウォールフローハニカム構造部と上流側ストレートフローハニカム構造部あるいは下流側ストレートフローハニカム構造部は、コーディエライトなどの耐熱性セラミックスから製造することができる。そして両者を一体に構成するには、先ずストレートハニカム形状の構造体を押出成形により形成し、一端面から内部へ入った位置に目詰めを施して流出側セルを形成し、反対側の端面に目詰めして流入側セルを形成し、その後焼成すればよい。あるいはDPF用に目詰めしたハニカム構造体とストレートハニカム構造体のグリーン成形体を互いに突き合わせた状態で焼成して結合することもできる。

## 【0024】

少なくともウォールフローハニカム構造部のフィルタ隔壁は、気孔率が40～80%であり平均細孔径が10～40 $\mu$ mの範囲が好ましく、気孔率が60～75%、平均細孔径が22～35 $\mu$ mであることが特に望ましい。これによりPMを効率よく捕集できるとともに、触媒層を100～200g/L形成しても圧損の増大を抑制することができる。フィルタ隔壁に細孔を形成するには、コーディエライト粉末など主成分とするスラリー中にカーボン粉末、木粉、澱粉、ポリマーなどの可燃物粉末などを混合しておき、可燃物粉末が焼成時に消失することで細孔を形成することができる。またフィルタ隔壁の気孔率及び平均細孔径を調整するには、可燃物粉末の粒径と量を調整することで行うことができる。

#### 【0025】

フィルタ隔壁に形成される触媒層は、多孔質酸化物に触媒金属を担持してなるものであり、多孔質酸化物としては $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $CeO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $SiO_2$ などの酸化物あるいはこれらの複数種からなる複合酸化物を用いることができる。

#### 【0026】

この触媒層は、フィルタ隔壁の表面ばかりでなく、可燃物粉末の消失によって形成された細孔内の表面にも形成されていることが望ましい。

#### 【0027】

このフィルタ隔壁に形成されている触媒層は、100～200g/Lのコート量とされる。コート量が100g/L未満では $NO_x$ 吸蔵能の耐久性の低下が避けられず、200g/Lを超えると圧損が高くなりすぎて実用的ではない。

#### 【0028】

触媒層を形成するには、酸化物粉末あるいは複合酸化物粉末をアルミナゾルなどのバインダ成分及び水とともにスラリーとし、そのスラリーをフィルタ隔壁に付着させた後に焼成すればよい。スラリーをフィルタ隔壁に付着させるには通常の浸漬法を用いることができるが、エアブローあるいは吸引によって細孔内に入ったスラリーの余分なものを除去することが望ましい。

#### 【0029】

触媒層に担持される触媒金属としては、触媒反応によって $NO_x$ を還元でき、かつPMの酸化を促進するものであれば用いることができるが、少なくともPt、Rh、Pdなどの白金族の貴金属から選ばれた一種あるいは複数種を担持することが好ましい。そしてさらに $NO_x$ 吸蔵材を担持することも好ましい。貴金属の担持量は、ウォールフローハニカム構造部の体積1リットルあたり2～8gの範囲とすることが好ましい。担持量がこれより少ないと活性が低すぎて実用的でなく、この範囲より多く担持しても活性が飽和するとともにコストアップとなってしまう。

#### 【0030】

また貴金属を担持するには、貴金属の硝酸塩などを溶解した溶液を用い、吸着担持法、吸水担持法などによって酸化物粉末あるいは複合酸化物粉末からなるコート層に担持すればよい。また酸化物粉末あるいは複合酸化物粉末に予め貴金属を担持しておき、その触媒粉末を用いて触媒層を形成することもできる。

#### 【0031】

触媒層に担持される $NO_x$ 吸蔵材としては、K、Na、Cs、Liなどのアルカリ金属、Ba、Ca、Mg、Srなどのアルカリ土類金属、あるいはSc、Y、Pr、Ndなどの希土類元素から選択して用いることができる。中でも $NO_x$ 吸蔵能に長けたアルカリ金属及びアルカリ土類金属の少なくとも一種を用いることが望ましい。

#### 【0032】

この $NO_x$ 吸蔵材の担持量は、ウォールフローハニカム構造部の体積1リットルあたり0.25～0.45モルの範囲とすることが好ましい。担持量がこれより少ないと活性が低すぎて実用的でなく、この範囲より多く担持すると貴金属を覆って活性が低下するようになる。

#### 【0033】

また $\text{NO}_x$  吸蔵材を担持するには、酢酸塩、硝酸塩などを溶解した溶液を用い、吸水担持法などによってコート層に担持すればよい。また酸化物粉末あるいは複合酸化物粉末に予め $\text{NO}_x$  吸蔵材を担持しておき、その粉末を用いて触媒層を形成することもできる。

#### 【0034】

上流側ストレートフローハニカム構造部及び下流側ストレートフローハニカム構造部は、ウォールフローハニカム構造部と同様にコーディエライトなどの耐熱性セラミックスから形成することができる。ウォールフローハニカム構造部との一体性を高めるためには、ウォールフローハニカム構造部と同材質とすることが望ましい。

#### 【0035】

上流側ストレートフローハニカム構造部及び下流側ストレートフローハニカム構造部の上流側セル隔壁及び下流側セル隔壁は、PMを捕集する必要がないため細孔を形成する必要はないが、フィルタ隔壁と同様の細孔分布を有していても構わない。

#### 【0036】

上流側セル隔壁の表面に形成される酸化触媒層は、多孔質酸化物に少なくとも貴金属を担持してなるものであり、上流側ストレートフローハニカム構造部の体積1リットルあたり100～300gの範囲で形成することが好ましい。多孔質酸化物としては $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ などの酸化物あるいはこれらの複数種からなる複合酸化物を用いることができる。また貴金属としては、PMの酸化反応を促進するものであれば用いることができるが、少なくともPt、Rh、Pdなどの白金族の貴金属から選ばれた一種あるいは複数種を担持することが好ましい。貴金属の担持量は、上流側ストレートフローハニカム構造部の体積1リットルあたり0.1～10gの範囲とすることが好ましい。担持量がこれより少ないと活性が低すぎて実用的でなく、この範囲より多く担持しても活性が飽和するとともにコストアップとなってしまう。なお、酸化触媒層にさらに $\text{NO}_x$  吸蔵材を担持することも構わない。

#### 【0037】

下流側セル隔壁の表面に形成される $\text{NO}_x$  吸蔵還元触媒層は、多孔質酸化物に貴金属と $\text{NO}_x$  吸蔵材を担持してなるものであり、上流側ストレートフローハニカム構造部の体積1リットルあたり200～300gの範囲で形成することが好ましい。多孔質酸化物としては $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ などの酸化物あるいはこれらの複数種からなる複合酸化物を用いることができる。なお貴金属及び $\text{NO}_x$  吸蔵材の担持は、フィルタ隔壁に触媒層を形成する場合と同様に行うことができる。

#### 【0038】

貴金属としては、 $\text{NO}_x$  の還元反応を促進するものであれば用いることができるが、少なくともPt、Rh、Pdなどの白金族の貴金属から選ばれた一種あるいは複数種を担持することが好ましい。貴金属の担持量は、下流側ストレートフローハニカム構造部の体積1リットルあたり0.1～10gの範囲とすることが好ましい。担持量がこれより少ないと活性が低すぎて実用的でなく、この範囲より多く担持しても活性が飽和するとともにコストアップとなってしまう。

#### 【0039】

$\text{NO}_x$  吸蔵還元触媒層に担持される $\text{NO}_x$  吸蔵材としては、K、Na、Cs、Liなどのアルカリ金属、Ba、Ca、Mg、Srなどのアルカリ土類金属、あるいはSc、Y、Pr、Ndなどの希土類元素から選択して用いることができる。中でも $\text{NO}_x$  吸蔵能に長けたアルカリ金属及びアルカリ土類金属の少なくとも一種を用いることが望ましい。

#### 【0040】

この $\text{NO}_x$  吸蔵材の担持量は、下流側ストレートフローハニカム構造部の体積1リットルあたり0.25～0.45モルの範囲とすることが好ましい。担持量がこれより少ないと活性が低すぎて実用的でなく、この範囲より多く担持すると貴金属を覆って活性が低下するようになる。

#### 【0041】

上流側ストレートフローハニカム構造部及び下流側ストレートフローハニカム構造部のセ



ル数は、ウォールフローハニカム構造部のセル数と同じでもよいし異なってもよいが、ウォールフローハニカム構造部のセル数より多くすることが望ましい。セル数を多くすることで、酸化触媒層又は $\text{NO}_x$  吸蔵還元触媒層の表面積を大きくすることができ、活性が向上する。また貴金属の担持密度が低くなるので、貴金属の粒成長が抑制され耐久性が向上する。さらに、セル数を多くしても、ストレートフローであるので圧損の増大はほとんど生じない。

【0042】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0043】

10

(実施例1)

図1に本実施例の排ガス浄化フィルタ触媒の要部断面図を示す。この排ガス浄化フィルタ触媒は、ウォールフローハニカム構造部1と、ウォールフローハニカム構造部1の排ガス上流側に一体に形成された上流側ストレートフローハニカム構造部2とから構成されている。

【0044】

ウォールフローハニカム構造部1は、排ガス下流側で目詰めされた流入側セル10と、流入側セル10に隣接し排ガス上流側で目詰めされた流出側セル11と、流入側セル10と流出側セル11を区画するフィルタ隔壁12と、フィルタ隔壁12の表面に形成された触媒層13とから構成されている。また上流側ストレートフローハニカム構造部2は、上流側ストレートセル20と上流側ストレートセル20どうしを区画する上流側セル隔壁21と、触媒層13とから構成されている。

20

【0045】

以下、この排ガス浄化フィルタの製造方法を説明し、構成の詳細な説明に代える。

【0046】

直径 129mm、長さ 160mm、体積約2100cc、セル数 300セル/inch<sup>2</sup> の、四角形セルをもつストレートハニカム形状の基材を用意した。基材の気孔率は65%、平均細孔径は30μmである。

【0047】

次にアルミナ、タルク、カオリン、シリカからなるコーディエライト組成の粉末に所定量の有機バインダと水を混合し、安定した保形性のあるクリーム状のペーストを調製する。このペーストを用い、所定長さのパイプをもつペースト注入機（ディスペンサ）を用いて、基材の上流側端面から10mm入った位置に、一列ずつ交互に目詰めして中間栓14を形成した。一方、基材の下流側端面では、中間栓14をもたないセルを目詰めして端面栓15を形成した。その後1400℃で焼成し、流入側セル10と流出側セル11を形成した。

30

【0048】

続いてアルミナ粉末を主とするスラリーをウォッシュコートし、110℃で乾燥後450℃で焼成してコート層を形成した。コート層は基材1リットルあたり150g形成され、全フィルタ隔壁12及び全上流側セル隔壁21の表面及び細孔の表面に形成された。次いで含浸担持法によりPt、Li、Ba及びKをそれぞれ担持して、全コート層に触媒層13を形成した。基材1リットルあたりの担持量は、Ptが2g、Liが0.2モル、Baが0.1モル、Kが0.05モルである。

40

【0049】

上記した本実施例の排ガス浄化フィルタでは、排ガスは先ず上流側ストレートセル20全部に流入する。したがって開口面積が大きいので、上流側端面におけるPMの堆積が生じにくくなり、セル閉塞が起こり難くなる。また排ガス中のHC、COなどのガス成分は、上流側ストレートセル20の触媒層13によって酸化浄化される。

【0050】

次いで排ガスは流入側セル10に流入し、フィルタ隔壁12を通過して流出側セル11か

50

ら排出される。この際、排ガス中のPMはフィルタ隔壁12に捕集される。中間栓14をもつ上流側ストレートセル20に流入した排ガスは、上流側セル隔壁21を通過して流入側セル10に流入するが、この際にPMは中間栓14表面及び上流側セル隔壁21に捕集される。そして捕集されたPMは、触媒層13に担持されているPtによって酸化燃焼される。

#### 【0051】

上流側ストレートフローハニカム構造部2における酸化反応の発熱は、排ガス及びセル隔壁を介してウォールフローハニカム構造部1に伝導され、中間栓14の保温性及びウォールフローハニカム構造部1の昇温性が向上する。したがって中間栓14及び上流側セル隔壁21に堆積したPMの燃焼が促進され、上流側ストレートセル20の閉塞が防止される。またウォールフローハニカム構造部1におけるPMの酸化活性が向上する。なお本実施例の排ガス浄化フィルタでは、実際のエンジン排気系に装着し、昇温により堆積したPMを燃焼して排ガス浄化フィルタを再生する際に、中間栓14の位置の温度は上流側ストレートフローハニカム構造部2の端面の温度より50℃以上高くなることが確認されている。

#### 【0052】

##### (実施例2)

上流側ストレートフローハニカム構造部2の触媒層13に、上流側ストレートフローハニカム構造部2の体積1リットルあたり5gのPtを担持し、Li、Ba及びKを担持しなかったこと以外は実施例1と同様の構成である。

#### 【0053】

本実施例では、上流側ストレートフローハニカム構造部2における酸化活性が実施例1に比べて大きく向上している。したがって中間栓14の保温性及びウォールフローハニカム構造部1の昇温性がさらに向上する。

#### 【0054】

##### (実施例3)

本実施例の排ガス浄化フィルタ触媒の流入側端面の正面図を図2に、その要部断面図を図3に示す。この排ガス浄化フィルタ触媒は、上流側セル隔壁21を一つおきに中間栓14の位置まで切り取ったこと以外は実施例1と同様の構成である。

#### 【0055】

本実施例では、上流側ストレートフローハニカム構造部2における反応により昇温された排ガスが中間栓14の表面に接触しやすくなり、かつ中間栓14の上流側が大きく開口するため、中間栓14の表面へのPMの堆積がさらに起こりにくくなる。したがって上流側ストレートセル20の閉塞をさらに抑制することができる。

#### 【0056】

なお本実施例では実施例1と同様にして中間栓14を形成しているが、後述の実施例5と同様にして、上流側セル隔壁21を押し込んで一つのセルを塞ぐことで中間栓14を形成することもできる。

#### 【0057】

##### (実施例4)

本実施例の排ガス浄化フィルタ触媒の要部断面図を図4に示す。この排ガス浄化フィルタ触媒は、中間栓14の排ガス流入側の端面を隣接する流入側セル10へ向かって傾斜するテーパ形状としたこと以外は実施例3と同様の構成である。

#### 【0058】

本実施例では、中間栓14に衝突した排ガスがテーパ面に案内されて流入側セル10へ流れやすくなるので、上流側ストレートセル20の閉塞をさらに抑制でき、かつ圧損を低減することができる。

#### 【0059】

##### (実施例5)

本実施例の排ガス浄化フィルタ触媒の流入側端面の要部正面図を図5に、その要部断面図

10

20

30

40

50

を図6に示す。この排ガス浄化フィルタ触媒は、実施例1と同様にウォールフローハニカム構造部1と、ウォールフローハニカム構造部1の排ガス上流側に一体に形成された上流側ストレートフローハニカム構造部2とから構成されている。

#### 【0060】

上流側ストレートセル20は流入側セル10と同軸的に連通し、上流側ストレートセル20の径は流入側セル10より大きくなっている。また上流側ストレートセル20は中間栓14にも対向し、中間栓14はフィルタ隔壁12及び上流側セル隔壁21と同材質から形成され、流入側セル10に向かって傾斜するテーパ形状に形成されている。他の構成は実施例1と同様である。なお上流側ストレートフローハニカム構造部2の長さは12mmであり、ウォールフローハニカム構造部1の長さは138mmである。

10

#### 【0061】

アルミナ、タルク、カオリン、シリカからなるコーディエライト組成の粉末に所定量の有機バインダと水及びカーボン粉末を混合したペーストを用い、図7に示すように、直径130mm、長さ150mm、セル数300セル/inch<sup>2</sup>の、四角形セル30をもつストレートハニカム形状のグリーン基材3を、押出成形により形成した。

#### 【0062】

一方、図7に示す押圧治具4を用意した。この押圧治具4はヒータ部40と、ヒータ部40から突出する複数の針41とよりなる剣山状をなし、複数の針41はヒータ部40によって加熱可能となっている。また複数の針41は、断面正方形で長さ12mmのストレート部42と、ストレート部42の先端に形成された高さ3mmのピラミッド形状の先端部43とから構成され、ストレート部42の断面の一辺及び先端部43の底辺の長さは、グリーン基材3のセル開口の一辺のルート2倍となっている。

20

#### 【0063】

そしてヒータ部40によって複数の針41を加熱した状態で、図7に示すようにグリーン基材3のセル内へ深さ15mm挿入した。これによりグリーン基材3のセルの排ガス流入側が変形し、これを焼成することで、大径の上流側ストレートセル20及び中間栓14が形成された。なお形成された基材の気孔率は60%、平均細孔径は30μmである。その後実施例1と同様にして端面栓15を形成するとともに触媒層13を形成し、図6に示す本実施例の排ガス浄化フィルタ触媒が製造された。

#### 【0064】

本実施例の排ガス浄化フィルタ触媒では、テーパ形状の中間栓14によって流入側セル10に流入する際の排ガスへの抵抗が小さいため、圧力損失を抑制することができる。また中間栓14はフィルタ隔壁12と同様にガス透過可能な多孔質でありかつ体積も小さいので、熱容量が小さく早期に昇温され中間栓14へのPMの堆積をさらに抑制することができる。

30

#### 【0065】

#### (実施例6)

図8に本実施例の排ガス浄化フィルタ触媒の要部断面図を示す。この排ガス浄化フィルタ触媒は、上流側ストレートセル20の径が小さくその数が多いこと以外は実施例6と同様の構成である。

40

#### 【0066】

この排ガス浄化フィルタ触媒を製造するには、実施例5と同様の治具を用い、挿入深さを3mmとすることで、上流側ストレートセル20をもたないウォールフローハニカム構造部1のグリーン基材を形成する。一方、押出成形により上流側ストレートフローハニカム構造部2となるグリーン基材を形成する。そして両基材を圧着して接合した後に焼成し、その後は実施例1と同様に端面栓15と触媒層13を形成する。

#### 【0067】

本実施例の排ガス浄化フィルタ触媒では、実施例5に比べて上流側ストレートフローハニカム構造部2の表面積が大きいので、上流側ストレートフローハニカム構造部2における反応が高まり、その反応熱によってウォールフローハニカム構造部1の昇温性が向上する

50

。したがってPMの酸化性能がさらに向上する。

【0068】

(実施例7)

図9に本実施例の排ガス浄化フィルタ触媒の要部断面図を示す。この排ガス浄化フィルタ触媒は、ウォールフローハニカム構造部1の下流側に、下流側ストレートセル50と下流側ストレートセル50どうしを区画する下流側セル隔壁51とからなる下流側ストレートフローハニカム構造部5をさらに備えている。

【0069】

ウォールフローハニカム構造部1及び上流側ストレートフローハニカム構造部2のフィルタ隔壁12及び上流側セル隔壁21には、 $Al_2O_3$ 及び $CeO_2$ にPtを担持してなる触媒層16が150g/L形成され、下流側ストレートフローハニカム構造部5の下流側セル隔壁51には、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 及び $CeO_2$ にPtを担持してなる触媒層52が270g/L形成されている。さらにフィルタ隔壁12及び下流側セル隔壁51の触媒層16、52には、Li、Ba及びKの $NO_x$ 吸蔵材が担持されている。Ptの担持量はそれぞれ2g/Lであり、Liは0.2モル/L、Baは0.1モル/L、Kは0.05モル/Lそれぞれ担持されている。

【0070】

この排ガス浄化フィルタ触媒を製造するには、ウォールフローハニカム構造部1を形成するグリーン基材の両端面から実施例6と同様にして押圧治具4を押圧し、その後に上流側ストレートフローハニカム構造部2及び下流側ストレートフローハニカム構造部5となるグリーン基材を接合して焼成する。その後、フィルタ隔壁12及び上流側セル隔壁21と中間栓14及び端面栓15に $Al_2O_3$ 及び $CeO_2$ からなるコート層を形成し、下流側セル隔壁51に $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 及び $CeO_2$ からなるコート層をそれぞれ形成する。そして全コート層にPtを担持し、次いでフィルタ隔壁12及び下流側セル隔壁51に形成されているコート層に $NO_x$ 吸蔵材を担持する。

【0071】

本実施例の排ガス浄化フィルタ触媒では、上流側ストレートフローハニカム構造部2においてHC、CO及びSO<sub>2</sub>が酸化浄化され、ウォールフローハニカム構造部1においてPMが酸化浄化され、かつ下流側ストレートフローハニカム構造部5において $NO_x$ が吸蔵還元される。

【0072】

また中間栓14はガスが透過可能であり、かつその厚さもさほど厚くないので熱容量が小さい。したがって特に軽油などの高沸点HCを還元剤として排ガス中に供給して $NO_x$ を還元する場合には、上流側ストレートフローハニカム構造部2における反応熱によってウォールフローハニカム構造部1の温度が上昇し、PMの酸化活性が向上する。またそれによって生成した高活性なHCが下流側ストレートフローハニカム構造部5に流入するため、下流側ストレートフローハニカム構造部5における $NO_x$ の還元活性が向上する。そして下流側ストレートフローハニカム構造部5の表面積を大きくすることで、 $NO_x$ 浄化性能の耐久性も向上する。

【0073】

【発明の効果】

すなわち本発明の排ガス浄化フィルタ触媒によれば、流入側端面におけるPMの堆積が抑制され圧損の増大が抑制される。またウォールフローハニカム構造部の昇温性に優れているため、PMの酸化活性も向上する。さらに上流側ストレートフローハニカム構造部は開口面積が大きいので、セル径を小さくして表面積を大きくすることができる。この場合には排ガスとの接触面積が増大するため活性が向上するとともに、貴金属の担持密度が低くなるため高温時の粒成長が抑制され耐久性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の排ガス浄化フィルタ触媒の要部断面図である。

【図2】本発明の第3の実施例の排ガス浄化フィルタ触媒の排ガス流入側端面の正面図で

ある。

【図3】 本発明の第3の実施例の排ガス浄化フィルタ触媒の要部断面図である。

【図4】 本発明の第4の実施例の排ガス浄化フィルタ触媒の要部断面図である。

【図5】 本発明の第5の実施例の排ガス浄化フィルタ触媒の排ガス流入側端面の要部正面図である。

【図6】 本発明の第5の実施例の排ガス浄化フィルタ触媒の要部断面図である。

【図7】 本発明の第5の実施例の排ガス浄化フィルタ触媒を製造する方法を示す説明図である。

【図8】 本発明の第6の実施例の排ガス浄化フィルタ触媒の要部断面図である。

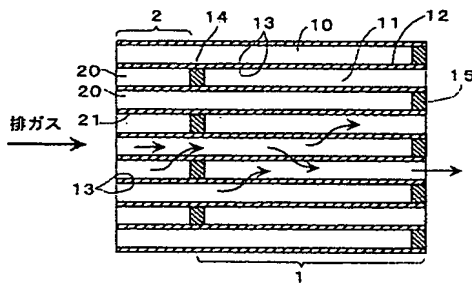
【図9】 本発明の第7の実施例の排ガス浄化フィルタ触媒の要部断面図である。

10

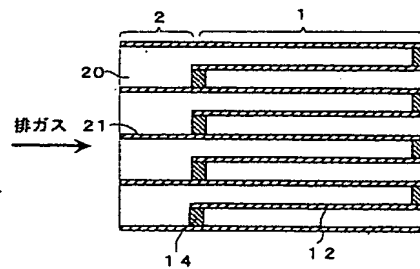
【符号の説明】

- |                  |                      |
|------------------|----------------------|
| 1：ウォールフローハニカム構造部 | 2：上流側ストレートフローハニカム構造部 |
| 10：流入側セル         | 11：流出側セル             |
| 13：触媒層           | 14：中間栓               |
| 20：上流側ストレートセル    | 21：上流側セル隔壁           |
|                  | 12：フィルタ隔壁            |
|                  | 15：端面栓               |

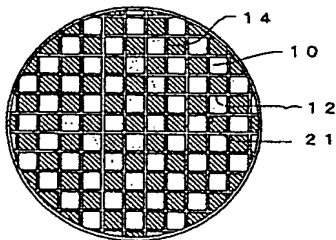
【図1】



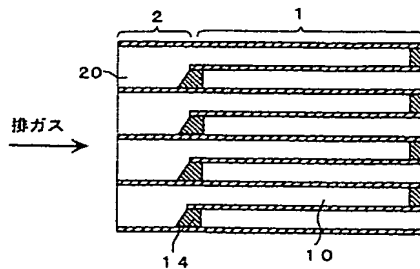
【図3】



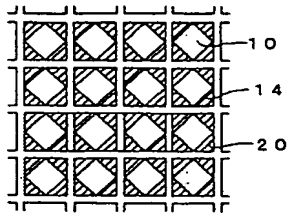
【図2】



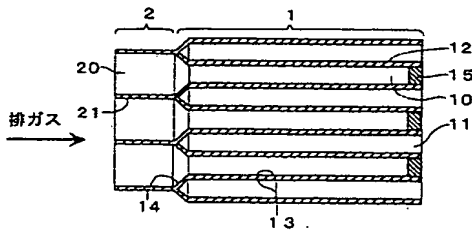
【図4】



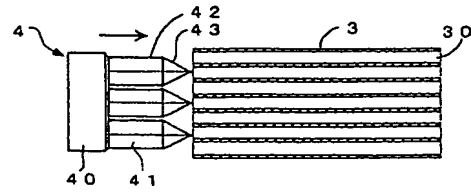
【図 5】



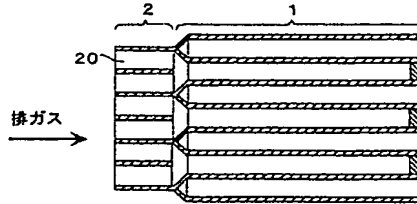
【図 6】



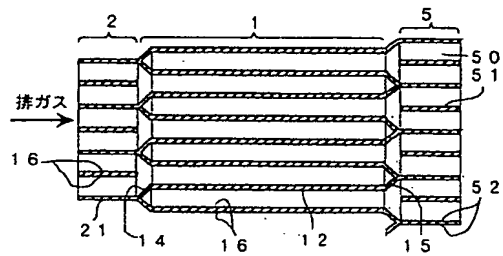
【図 7】



【図 8】



【図 9】



## 【手続補正書】

【提出日】平成15年6月12日(2003.6.12)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

内燃機関から排出されたパティキュレートを含む排ガスを浄化する排ガス浄化フィルタ触媒であって、

排ガス下流側で目詰めされた流入側セルと、該流入側セルに隣接し排ガス上流側で目詰めされた流出側セルと、該流入側セルと該流出側セルを区画するフィルタ隔壁と、該フィルタ隔壁の表面及び／又は該フィルタ隔壁の細孔の表面に形成された触媒層とからなるウォールフローハニカム構造部の排ガス上流側に、排ガスが直流する上流側ストレートセルと該上流側ストレートセルどうしを区画する上流側セル隔壁とからなる上流側ストレートフローハニカム構造部を該ウォールフローハニカム構造部と一体に有することを特徴とする排ガス浄化フィルタ触媒。

【請求項2】

前記上流側セル隔壁の表面に酸化触媒層が形成されている請求項1に記載の排ガス浄化フィルタ触媒。

【請求項3】

前記上流側ストレートセルは前記フィルタ隔壁の端面に対向し、前記上流側ストレートセルから前記流入側セルに至る排ガス流路には、前記上流側セル隔壁から傾斜して延び前記上流側セル隔壁と前記フィルタ隔壁を連結して排ガスを前記流入側セルへ案内する傾斜部を有する請求項1又は請求項2に記載の排ガス浄化フィルタ触媒。

【請求項4】

前記傾斜部は前記フィルタ隔壁の変形により形成された前記流出側セルの目詰め部である請求項3に記載の排ガス浄化フィルタ触媒。

【請求項5】

前記ウォールフローハニカム構造部の排ガス下流側には、前記ウォールフローハニカム構造部と一体であり排ガスが直流する下流側ストレートセルと該下流側ストレートセルどうしを区画する下流側セル隔壁とからなる下流側ストレートフローハニカム構造部をさらに備え、該下流側セル隔壁にはNO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒層が形成されている請求項1～4のいずれかに記載の排ガス浄化フィルタ触媒。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

上流側セル隔壁の表面には、酸化触媒層が形成されていることが望ましい。また上流側ストレートセルはフィルタ隔壁の端面に対向し、上流側ストレートセルから流入側セルに至る排ガス流路には、上流側セル隔壁から傾斜して延び上流側セル隔壁とフィルタ隔壁を連結して排ガスを流入側セルへ案内する傾斜部を有することが望ましく、傾斜部はフィルタ隔壁の変形により形成された流出側セルの目詰め部であることが望ましい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

【0019】

上流側ストレートセルはフィルタ隔壁の端面に対向し、上流側ストレートセルから流入側セルに至る排ガス流路には、上流側セル隔壁から傾斜して延び上流側セル隔壁とフィルタ隔壁を連結して排ガスを流入側セルへ案内する傾斜部を有することが望ましい。このように構成することで、上流側ストレートセルに流入した排ガスを流入側セルへ円滑に案内することができ、流出側セルの目詰め部へのPMの堆積を抑制することができる。



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

F 0 1 N 3/28

F I

F 0 1 N 3/28 3 0 1 C

B 0 1 D 53/36 1 0 3 C

テーマコード (参考)

(72)発明者 石原 幹男

愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

F ターム (参考) 3G090 AA03 BA01

3G091 AA02 AA18 AB02 AB06 BA01 BA16 GA06 GA19 GB02W GB03W

GB04W GB05W GB10X HA10

4D019 AA01 BA05 BB06 BC07 BD10 CA01

4D048 AA14 AB01 BA14X BA15X BA30X BB02 BB14

4G069 AA01 AA03 AA08 AA11 BA13B BC04B BC13B BC75B CA03 CD05

EA19 EA27